

学校编码: 10384
学号: 19820111152834

分类号_____密级_____
UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

黄绿光 InGaN/GaN 量子阱的能带调控和发光特性

Energy Band Engineering and Luminescence Properties of
Green-Yellow InGaN/GaN Quantum Wells

李晴飞

指导教师姓名: 方志来教授

专 业 名 称: 凝聚态物理

论文提交日期: 2014 年 5 月

论文答辩时间: 2014 年 月

学位授予日期: 2014 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2014 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘 要

黄绿光 LED 通常要求生长高铟组分的 InGaN 有源层。由于 InN 和 GaN 之间存在较大的晶格失配，高铟组分 InGaN 材料通常存在晶体质量差，非辐射复合率高的缺点。此外，GaN 和 InGaN 之间的大应力会产生强的内建电场，引起能带弯曲，电子和空穴波函数空间分离，大幅降低有效辐射复合率。

本文通过对 GaN 垒层的铟预处理和调控 InGaN 有源层的生长温度设计并外延了一种新型高铟 InGaN/GaN 量子阱结构，综合运用 AFM、HR-TEM、HAADF-STEM、HR-XRD、XPS 和 PL 等多种表征手段，结合 APSYS 仿真计算，从理论和实验两个方面研究了该新型高铟 InGaN/GaN 量子阱的晶体和界面质量、能带调控和发光机制。研究发现，与传统三角阱相比，新型 InGaN/GaN 量子阱的晶体质量得到改善，能带弯曲减弱，电子和空穴波函数空间交叠增加，空穴注入效率得到提升，有效辐射复合增强，而且内量子效率和效率下降 (efficiency droop) 现象也得到改善。新型 InGaN/GaN 量子阱的双波长黄绿发光特性也为 RGB 白光的获得提供了一种新的途径。具体概括如下：

1) 能带调控后的量子阱晶体质量得到改善。AFM、TEM、XRD 和 STEM 表征显示量子阱的界面陡峭，晶体质量较高。XRD、XPS 和 STEM 实验表明量子阱结构为：0.52 nm 的 $\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}$ ，1.56 nm 的 $\text{In}_{0.35-0.22}\text{Ga}_{0.65-0.78}\text{N}$ ，和 1.56 nm 的 $\text{In}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}$ 。这种量子阱结构的获得表明通过调控 InGaN 有源层的生长参数可以有效地控制量子阱生长，实现新型的复杂量子阱结构。

2) 与传统三角量子阱相比，新型 InGaN/GaN 量子阱的能带弯曲进一步减弱，电子和空穴波函数的空间交叠增加，由电子第二束缚能级参与带间跃迁增多。

3) PL 显示新型 InGaN/GaN 量子阱的发光为双波长黄绿发光，可以为 RGB 白光的获得提供一种新的可能途径。

4) 不同注入电流下的 EL 谱进一步显示随着注入电流的增加，新型 InGaN/GaN 量子阱的电子第二束缚能级与空穴第一束缚能级之间的跃迁逐渐增多，带间发光增强，从而导致了光谱的展宽和双波长黄绿发光的出现。此外，大电流注入条件下电子对激发态的填充以及能带弯曲的减弱可抑制电子的溢出和泄漏。

5) APSYS 模拟结果表明, 电子和空穴波函数交叠的增大、空穴注入的提升、有效辐射复合率的提高以及激发态参与带间跃迁几率的增加, 使得量子阱的内量子效率和“efficiency droop”现象得到了明显改善。

关键词: 绿光 InGaN/GaN 多量子阱; 金属有机物气相外延; 发光; 能带调控; 效率下降

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Abstract

Due to the large lattice mismatch between InN and GaN, the InGaN alloy phenomena and pit formation would become severe with an increase of indium content, leading to poor crystalline quality and increase of nonradiative recombination rate for green-yellow LEDs. In addition, strong piezoelectric field within high indium content InGaN on GaN leads to a local separation of electrons and holes in InGaN quantum wells, leading to a significant decrease of radiative recombination rate.

In this thesis, a modified InGaN active layer structure was proposed and achieved by indium pretreatment of the bottom GaN barriers and control of the growth temperature profile of the InGaN active layers. Various characterization techniques such as AFM, HR-TEM, HAADF-STEM, HR-XRD, XPS, and PL combined with APSYS simulation were employed to investigate the modified triangular QWs and to explore the origin of the luminescence properties experimentally and theoretically. The high-quality modified QWs shows efficiency and droop improvements, which are attributed to the improvement in overlapping of electron and hole wave functions, the promotion of hole injection, the increased radiative recombination and the enhanced interband transitions involving the excited electron state. In addition, the broad-band dual-wavelength green-yellow emission, which was observed in PL spectrum, may be applicable for monolithic or RGB white light sources. Brief summaries are as follows:

1) The modified InGaN/GaN QWs showed improved crystalline quality and interface abruptness. High-quality InGaN/GaN QW structure composed of 0.52 nm $\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}$ “wetting layers”, 1.56 nm $\text{In}_{0.35-0.22}\text{Ga}_{0.65-0.78}\text{N}$ graded layers, and 1.56 nm $\text{In}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}$ layers along the growth direction was achieved.

2) Energy band structures showed enhanced overlap of electron and hole wave functions, and enhanced interband transitions involving the excited electron state “e2” for the modified triangular QWs compared with that of the conventional triangular QWs.

3) Broad-band dual-wavelength green-yellow emission was observed, which

may be applicable for monolithic or RGB white light sources.

4) With increase of injection current, major contribution of the interband transition between the excited electron state “e2” and the first quantized hole state “h1” to the emission spectra led to the spectral broadening and broad-band green-yellow emission. Further, the filling of excited electron state with electrons at high carrier injection density and the reduction in PF-induced band bending suppressed the carrier leakage or electron overflow loss.

5) APSYS simulation showed efficiency and droop improvements, which were attributed to the improvement in overlapping of electron and hole wave functions, the promotion of hole injection, the increased radiative recombination and the enhanced interband transitions involving the excited electron state for the modified InGaN active layers.

Key words: Green InGaN/GaN multiple quantum wells; Metal organic vapor phase epitaxy; Energy band engineering; Luminescence; Efficiency droop

目录

第一章 绪论	1
1.1 前言	1
1.2 半导体材料的发展历程及应用	1
1.3 GaN 基材料的基本物理性质	3
1.3.1 晶体结构	3
1.3.2 电学性质	5
1.3.3 光学性质	6
1.3.4 能带结构和发光机制	6
1.3.5 LED 外延结构	7
1.4. 本文工作和论文架构	9
参考文献	11
第二章 GaN 基材料的外延、表征及仿真	14
2.1 金属有机物化学气相外延(MOCVD)	14
2.2 GaN 基材料表征	16
2.2.1 原子力显微镜	17
2.2.2 透射电子显微镜	17
2.2.3 扫描透射电子显微镜	18
2.2.4 X 射线衍射	19
2.2.5 X 射线光电电子能谱	21
2.2.6 发光光谱	21
2.3 APSYS 仿真	22
2.4 本章小结	28
参考文献	29

第三章 绿光 LED 存在的问题及其解决方案.....	31
3.1 绿光 LED 存在的问题	31
3.2 目前的解决方案	32
3.2.1 表面/界面改性	32
3.2.2 GaN 垒层掺杂.....	34
3.2.3 三元化合物或者四元化合物垒层	35
3.2.4 非/半极性面上生长量子阱	37
3.2.5 能带工程	39
3.3 小结	40
参考文献	42
第四章 双波长黄绿光 InGa_N/Ga_N 量子阱的设计、外延与发光.....	47
4.1 引言	47
4.2 新型 InGa _N /Ga _N 量子阱和传统三角阱的外延生长	47
4.3 结果与讨论	48
4.3.1 新型 InGa _N /Ga _N 量子阱的微观结构和组分	48
4.3.2 新型 InGa _N /Ga _N 量子阱的发光特性和能带结构.....	52
4.4 本章小结	58
参考文献	60
第五章 总结与展望.....	65
附录 硕士期间发表和完成的论文.....	66
致谢.....	67

Contents

Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Preface.....	1
1.2 Development and applications of semiconductor materials	1
1.3 Basic properties of GaN-based materials	3
1.3.1 Crystal structures	3
1.3.2 Electrical properties.....	5
1.3.3 Optical properties	6
1.3.4 Energy band structures and luminescence mechanism	6
1.3.5 Epitaxial structures of GaN-based LEDs	7
1.4 Main work and structure of the thesis	9
References.....	11
Chapter 2 Growth, characterization, and calculation of GaN-based materials.....	14
2.1 Metal-organic chemical vapor deposition.....	14
2.2 Characterization of GaN-based materials.....	16
2.2.1 Atomic force microscopy	17
2.2.2 Transmission electron microscopy	17
2.2.3 Scanning transmission electron microscopy	18
2.2.4 X-ray diffraction.....	19
2.2.5 X-ray photoelectron spectroscopy	21
2.2.6 Photoluminescence and electroluminescence.....	21
2.3 APSYS simulation.....	22
2.4 Summary.....	28
References.....	29

Chapter 3 InGaN-based green LEDs.....	31
3.1 Difficulties in development of InGaN-based green LEDs	31
3.2 Various methods for high quality InGaN-based green LEDs.....	32
3.2.1 Surface/interface modification	32
3.2.2 Si-doped GaN barriers	33
3.2.3 Lattice-matched barrier layers	34
3.2.4 Growth on nonpolar and semipolar planes	36
3.2.5 Energy band engineering.....	38
3.3 Summary.....	39
References.....	41
Chapter 4 Design, epitaxy and luminescence of modified InGaN/GaN quantum wells with dual-wavelength green-yellow emission	46
4.1 Introduction.....	46
4.2 Expitaxy of modified InGaN/GaN quantum wells and conventional triangular quantum wells.....	46
4.3 Results and discussion	47
4.3.1 Microstructures and indium concentration profile of the modified InGaN/GaN QWs	47
4.3.2. Luminescence properties and energy band structures	51
4.4 Summary.....	57
References.....	59
Chapter 5 Conclusion and outlook.....	64
Appendix.....	65
Acknowledgements	66

第一章 绪论

1.1 前言^[1-4]

工业革命以来，特别是第二次世界大战以后，人类社会迅速发展，然而伴随社会的迅速发展，全球能源消耗不断增大，由不可再生资源的过度开发利用引起的环境问题日益突出。严峻的能源危机使得人类不得不着手进行新型能源的开发和能源结构的调整。在人类社会的所有能源消耗中照明耗能已经成为重要组成部分，照明节能问题已成为政府、企业和科研人员亟待解决的问题。

1879 年爱迪生发明白炽灯以后，荧光灯、钠灯、汞灯等也一一出现，然而这些传统的照明设备不仅能耗较大，而且废弃后也会污染环境。半导体的出现特别是第三代半导体材料的飞速发展，打开了节能照明的新时代。由于 LED 照明拥有耗电小，寿命长，色彩丰富，体积小以及可动态控制等优点，目前已广泛应用于室内外照明，交通、医疗等领域，为照明设备带来了革命性的变化。

中国作为能源消耗大国，对半导体照明行业的发展给予了高度重视。我国半导体的发展起步于上世纪 50 年代，但是在改革开放以后，我国的半导体材料和半导体技术才获得明显发展。2010 年，在国家科技计划的持续支持下，我国首次在部分核心关键技术方面取得突破，并实现了光效超过 100 lm/W 的大功率 LED 芯片的产业化，封装技术也达到国际水平(120-130 lm/w)，并在国际上首次推出具有自主知识产权并且光效超过 90 lm/W 的 Si 衬底 LED 芯片^[5]。虽然近几年中国在半导体方面取得了突破性的进展，然而综观中国半导体产业链的全局，技术、专利和标准仍然是我国半导体照明产业发展的主要制约。但是作为全球人口最多和经济发展最快的国家，可观的市场规模和成熟的产业基础为我国 LED 照明产业的发展带来可期的市场发展前景，中国应该掌握更多自主知识产权，培养系统技术的开发人才，并尽快实现半导体的规模化产业化生产。相信我国在不久的将来也会跻身于半导体强国之列。

1.2 半导体材料的发展历程及应用

第一代半导体是起源于上世纪中叶的“元素半导体”，主要代表为硅和锗，其中以硅基半导体技术较成熟，应用也较广。20世纪90年代以后，随着移动通信的飞速发展，以光纤通信为基础的信息高速公路和互联网迅速兴起，传统半导体

材料受材料性能所限无法满足通信技术发展所提出的高温、高频、高压以及抗辐射等要求,因此以砷化镓、磷化铟为代表的第二代半导体材料开始崭露头角。第二代化合物半导体材料不同于硅半导体的性质主要有两个:一是化合物半导体的电子迁移率较快,因此可以适用于高频传输,在手机、基地台、无线区域网络、卫星通讯、卫星定位等无线电通讯领域应用广泛;二是化合物半导体具有直接带隙,这是硅基半导体所不具有的,因此可适用发光领域,如发光二极管(LED)、激光二极管(LD)、光接收器(PIN)及太阳能电池等产品,也可用于制造超高速集成电路、微波器件、激光器、光电以及抗辐射、耐高温等器件,对国防、航天和高技术研究都具有重要意义。以碳化硅、氮化镓和金刚石为代表的第三代宽禁带半导体材料具有禁带宽度大、击穿电压高、热导率大、电子饱和漂移速度高、介电常数小、抗辐射能力强、良好的化学稳定性等独特的性能^[6],因此在光电器件、高频大功率、高温电子器件等方面倍受青睐,拥有广阔的发展前景。

虽然早在1928年,Johnson等人^[7]就已经合成了GaN,但是GaN自身所具有的高熔点、高离解压的特性使GaN的单晶生长十分困难,一度严重地阻碍了研究工作的发展,甚至曾经被人们认为是没有前途的材料。然而上世界六十年代单晶GaN薄膜的成功制备给GaN的研究发展带来了新的希望,在1980年以后的时间里GaN材料的研究取得了突破性的进展。Akasaki和Amano采用低温AlN缓冲层获得了表面平整的GaN单晶薄膜材料,解决了外延层表面粗糙和龟裂的问题^{[8][9]}。H. Amano^[10]和S. Nakamura^[11]分别利用低能电子束辐射和真空或氮气环境下高温热退火的方式突破了GaN基材料P型掺杂的难题。随后I. Akasaki等人实现了世界上第一支GaN基p-n结的蓝光LED^[10]。二十世纪九十年代以后,GaN基LED取得了突飞猛进的发展。1993年日亚公司成功实现了GaN蓝光LED的商业化^[12],随后又相继研发出光功率为2.0mW,发光强度为6cd的GaN基绿光LED产品,高性能的紫外/黄光LED产品,并利用蓝光LED技术和荧光粉技术成功研制了色温为6500K,效率达每瓦7.5 lm^[13]的白光固体发光器件产品。截止到2011年,由美国科锐公司生产的蓝光LED芯片已经能达到161 lm/W的发光效率。但是绿光LED发光效率一直较低。

我国LED照明产品的起步较晚,2003年以后才有了较快的发展。2003年6月17日,我国科技部在“863”计划的支持下牵头成立跨部门、跨地区、跨行业的“国

家半导体照明工程协调领导小组”。2005年“十一五”期间，我国提出了单位GDP能耗降低20%，主要污染物排放减少10%的约束性目标，同时逐步加快淘汰低效照明产品的步伐，启动了半导体照明产业化关键技术的重大项目。2006年，在“十一五”开局期间，国家把半导体照明工程作为重大工程进行推动。截止2011年11月为止，我国已建立了较完善的高耗能产品淘汰和节能产品推广政策体系，预计到2016年，我国将全面禁止各种瓦数的白炽灯市面销售，并且行政命令将会导致厂商停止生产，经销商停止销售，其市场份额也自然随之下降，这无疑给我国的LED照明的推广和普及应用提供了巨大的市场机遇。

1.3 GaN基材料的基本物理性质

1.3.1 晶体结构

III族氮化物材料的基本形态主要包括三种：纤锌矿(Wurtzite)、闪锌矿(Zincblende)和岩盐矿(Rock salt)结构。在常规状态下，纤锌矿结构是最稳定也是最常见的结构，闪锌矿为亚稳定结构，但是有时候在高压条件下纤锌矿结构也能够转变成岩盐矿结构。虽然闪锌矿的p型掺杂更容易而且作为发光材料也具有更好的光增益系数^[14-15]，但是其在高温条件下容易发生相变的缺点，阻碍了它的应用和发展。如图1.1所示，纤锌矿结构为六方密堆积结构，由两套六角密堆积结构沿c轴方向平移 $3c/8$ 的晶格长度套构而成，在沿c轴方向上，III族原子和氮原子以AaBbAaBb的堆积方式进行交替的进行排列组合，因此沿c轴方向生长的III族氮化物存在两个不等价的面，即III族原子极性面(Al/Ga/In polar)和氮极性面(N polar)。一般地，人们将c轴方向上一个III族原子到与其最近邻的N原子的方向定义为[0001]方向，沿[0001]方向生长的III族氮化物称为III族原子极性面材料，而沿[000-1]方向生长的则称为N 极性面材料^[16]。从图1.1中我们可以看到由于纤锌矿结构在c轴上缺乏反演对称性，而且氮原子的电负性和III族原子的电负性强度不同，最终导致了在c轴方向上的两个界面产生了极化场，即自发极化效应(Spontaneous polarization effect)^[17]。与自发极化效应相对应的还有压电极化效应(Piezoelectric polarization effect),其产生的原因为当对III族氮化物进行异质外延时，由于两种材料拥有不同的晶格常数和热胀系数，两种材料都会受到来自对方

的应力作用，导致正负离子芯的错位，从而产生了压电极化场。对于发光器件而言，极化场的出现会导致很多负面影响，最显著的就是极化场能够造成能带结构的弯曲，从而导致了电子和空穴波函数的空间分离，有效辐射复合几率降低，严重影响了发光效率，因此如何抑制极化场的负面作用成为了III族氮化物发光器件面临的重要难题。

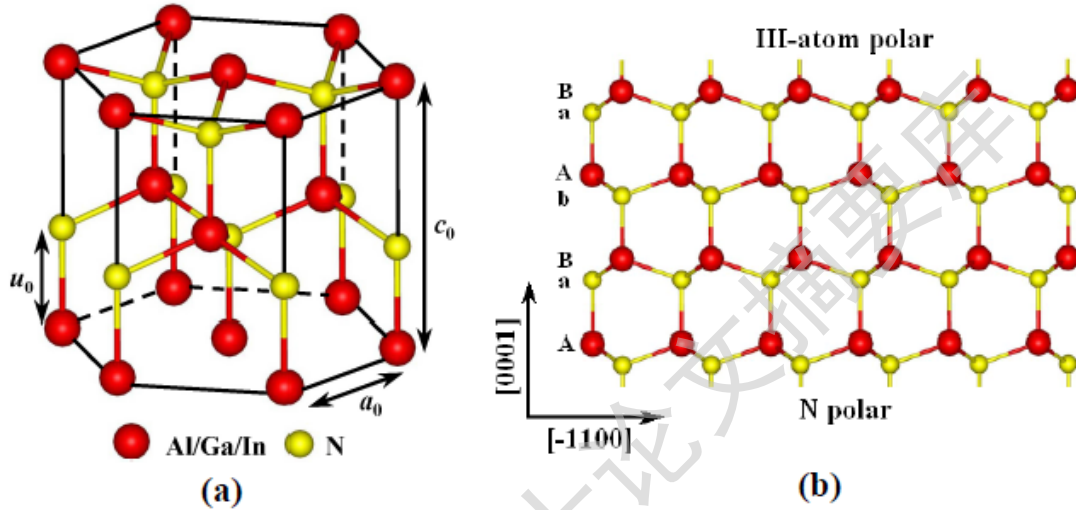


图1.1 (a) III族氮化物的晶体结构 (b)纤锌矿结构原子层的堆垛次序示意图^[16]

在III族氮化物中，一方面由于GaN、AlN等都是宽禁带半导体材料而且都是直接带隙，另一方面由于它们之间的互溶性使得它们的发光涵盖了可见光的所有波长，因此III族氮化物被广泛的应用于发光器件中。表1.1列出了三种氮化物的基本物理性质。从图表中我可以看到，三种氮化物之间特别是InN和GaN之间存在较大的晶格失配，在进行异质外延生长时由晶格失配导致的缺陷和应力会严重影响发光器件的发光效率。

表1.1 纤锌矿 InN 、 AlN 、 GaN 的基本物理参数

	AlN	GaN	InN
晶格常数 a (T=300 K) (\AA) ^a	3.112	3.189	3.545
热膨胀系数 ($\times 10^{-6}/\text{K}$) ^b	4.20	5.59	3.8
晶格常数 c (T=300 K) (\AA) ^a	4.982	5.185	5.703
热膨胀系数 ($\times 10^{-6}/\text{K}$) ^b	5.30	3.17	2.9
带隙 (T=300 K) (eV)	6.2 ^c	3.4 ^c	0.7 ^d
带隙 (T=0 K) (eV)	6.25 ^a	3.51 ^a	0.78 ^a
电子有效质量 (m_e^*/m_0) ^a	0.30	0.20	0.07
自发极化系数 p_{sp} (C/m ²) ^a	-0.090	-0.034	-0.042
压电极化系数 e_{33} (C/m ²) ^e	1.46	0.73	0.97
压电极化系数 e_{31} (C/m ²) ^e	-0.60	-0.49	-0.57
弹性系数 c_{33} (GPa) ^a	373	398	224
弹性系数 c_{13} (GPa) ^a	108	106	92
静介电系数 ϵ_s/ϵ_0	8.5 ^b	8.9 ^b	10.5 ^f
密度 (g/cm^3) ^g	3.23	6.15	6.81
熔点 (K) ^g	3487	2791	2146
分解温度 ($^{\circ}\text{C}$) ^g	1040	850	630

(a ^[18], b ^[19], c ^[20], d ^[21], e ^[22], f ^[23], g ^[24])

1.3.2 电学性质

GaN 基材料禁带宽度较大, 在很大温度范围内拥有较低的本征载流子浓度。未掺杂的 GaN 总是呈现出 n 型材料的特性, 其电子浓度的数量级达到 10^{17} - 10^{18} cm^{-3} , 较好的未掺杂的 GaN 电子浓度可以降低到 10^{16} cm^{-3} ^[25]。研究发现, GaN 材料中的本底电子可能来自于自身的本征缺陷, 是由 GaN 自身内部的氮空位(V_N)引起的 ^[26]。也有人提出 GaN 内部的残余杂质氧和硅也会导致本底电子的出现 ^[27-29], 本底电子应该是由杂质和缺陷的复合物造成的 ^[30]。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库